

明 細 書

耐熱性エレクトレット用材料および耐熱性エレクトレット

技術分野

- 本発明は、イヤホン、ヘッドホンまたはマイクロホン等に使用される
- 5 耐熱性エレクトレット用材料および耐熱性エレクトレットに関する。

背景技術

- 従来よりイヤホン、ヘッドホンまたはマイクロホン等に使用されるエレクトレットとしては、金属シートにエレクトレットを構成しうる熱可
- 10 塑性樹脂フィルムをラミネートし、この樹脂をエレクトレット化する方法が提案されている（特開昭64-44010号公報参照）。

- また、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）の微粒子が分散された有機溶媒を金属板に塗布して薄膜を形成し、その薄膜をエレクトレット化する方法（特開平11-15079
- 15 5号公報参照）、また金属板にFEPの微粒子が分散されたスプレー液を噴霧した後、焼成してエレクトレット化する方法（特開2000-115895号公報参照）等も提案されている。

- しかし、従来のFEPを使用したエレクトレットを用いてマイクロホン等を製造する場合、フロー装置やリフロー装置による半田付けを行う
- 20 と、半田付けの際の高温によりエレクトレットの機能が低下するという問題があった。特に最近では鉛フリー半田が多用されるにともない、半田付け時の温度がさらに高温の260℃程度となり、エレクトレットの機能自体が喪失するという大きな問題が生じるおそれがある。

発明の開示

本発明は、上記問題を解決したもので、高温での電荷保持性能が高い耐熱性エレクトレットを提供するものである。

本発明は、フッ素樹脂を含む耐熱性エレクトレット用材料であって、
5 前記フッ素樹脂が、変性ポリテトラフルオロエチレンである耐熱性エレクトレット用材料を提供する。

また、本発明は、金属部材の表面に、フッ素樹脂を含む耐熱性エレクトレット用材料を配置した耐熱性エレクトレットであって、前記フッ素樹脂が、変性ポリテトラフルオロエチレンである耐熱性エレクトレット
10 を提供する。

また、本発明は、金属部材の表面に樹脂フィルムを接着した耐熱性エレクトレットであって、前記樹脂フィルムが、ポリテトラフルオロエチレンを含み、前記樹脂フィルムの片面の水滴接触角が、 110° 以下であり、前記樹脂フィルムの片面と前記金属部材とが接着されている耐熱
15 性エレクトレットを提供する。

また、本発明は、金属部材の表面に樹脂フィルムを接着した耐熱性エレクトレットであって、前記樹脂フィルムが、ポリテトラフルオロエチレンを含み、前記金属部材側の前記樹脂フィルムの片面のみが、易接着処理されている耐熱性エレクトレットを提供する。

20

図面の簡単な説明

図1は、実施例A1で作製したエレクトレットの断面図である。

図2は、エレクトレットの表面電位残存率と温度との関係を示す図である。

25 図3は、実施例B1で作製したエレクトレット用積層板の断面図である。

図 4 は、耐湿試験における表面電位残存率と時間との関係を示す図である。

発明の実施の形態

5 (実施形態 1)

本発明の耐熱性エレクトレット用材料の一例は、フッ素樹脂を含む耐熱性エレクトレット用材料であり、上記フッ素樹脂として変性ポリテトラフルオロエチレン（変性 P T F E）を用いたものである。

10 エレクトレットの高温での電荷保持性能を高めるためには、エレクトレット用材料の融点付近まで、電荷のトラップ部位が保持されることが必要である。具体的なトラップ部位としては、エレクトレット用材料を構成するフッ素樹脂の結晶内部の結晶欠陥、および結晶部と非晶部との界面が考えられる。純粋なポリテトラフルオロエチレン（ホモ P T F E）は、成形加工時にボイドが発生しやすく、そのボイドにより高温時に
15 応力が緩和され、結晶の流動が起こりやすい。その結果、電荷のトラップ部位（例えば、結晶部と非晶部との界面）が破壊され、電荷保持性能が低下する。また、ホモ P T F E は、その化学構造として側鎖を持たないため、結晶欠陥が生じにくい。これに対して、変性 P T F E は、成形加工時のボイドの発生も少なく、またその化学構造として側鎖を有する
20 ため、高温でも電荷のトラップ部位が保持され、高温での電荷保持性能が高い。

また、エレクトレット用材料としてフッ素樹脂を用いることにより、製品表面に防汚性、耐薬品性、撥水性、耐候性等の優れた機能を付与でき、エレクトレットのフレキシビリティが損なわれず、また、エレクト
25 レットのエンボス加工なども比較的容易に出来る。なお、変性 P T F E の融点（約 3 2 4℃）は、代表的なフッ素樹脂であるホモ P T F E の融

点（約 330℃）とほぼ同じである。これにより、加工温度が 300℃程度になる MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）技術を用いてマイクロホン等を製造できる。

また、上記変性 PTFE は、テトラフルオロエチレン 99.0～99.999 モル%と、パーフルオロビニルエーテル 1.0～0.001 モル%とを共重合して得られる共重合体であることが好ましい。また、上記変性 PTFE は、テトラフルオロエチレン 99.5～99.99 モル%と、パーフルオロビニルエーテル 0.5～0.01 モル%とを共重合して得られる共重合体であることがより好ましい。テトラフルオロエチレンにパーフルオロビニルエーテルを上記範囲内で共重合させることにより、PTFE のベース結晶にパーフルオロビニルエーテルが部分的に歪み（結晶欠陥）を生じさせ、その歪の部分に電荷を保持させやすくなるからである。

パーフルオロビニルエーテルが 0.001 モル%を下回ると上記ホモ PTFE と同様の問題が生じ、1.0 モル%を超えると融点が低下して高温時に結晶の流動が起こりやすくなり、電荷のトラップ部位（例えば、結晶部と非晶部との界面）が破壊され、電荷保持性能が低下する。

また、上記耐熱性エレクトレット用材料の誘電率は、2.1 以下であることが好ましい。この範囲内であれば、吸水性が小さいため表面電荷の減衰が防げるからである。また、上記耐熱性エレクトレット用材料の体積抵抗率は、 $1.0 \times 10^{18} \Omega \text{ cm}$ 以上であることが好ましい。この範囲内であれば、電気伝導度が低いため帯電しやすくなるからである。なお、誘電率の下限値は、空気の誘電率 = 1 に近いほど好ましい。

また、本発明の耐熱性エレクトレットの一例は、金属部材の表面に、上記耐熱性エレクトレット用材料を配置したものである。変性 PTFE をエレクトレット用材料に用いることにより、高温時におけるエレクト

レットの表面電位の低下を抑制して、高温での電荷保持性能が高いエレクトレットを提供できる。

上記金属部材としては、例えば、金属板、金属シート等を使用できる。

- 5 上記耐熱性エレクトレット用材料の厚さは特に限定されないが、通常
5 ~ 400 μm 、好ましくは10 ~ 50 μm である。この範囲内であれば、エレクトレットの特性を維持しつつ、エレクトレットの薄型化、小型化が図れるからである。

- また、上記金属部材は、黄銅、アルミニウム、ステンレス鋼、銅、チ
10 タン、洋白、リン青銅、それらの合金、それらがメッキされた金属およびそれらが蒸着された金属から選ばれた少なくとも1つから形成されていることが好ましい。これらの金属は耐蝕性、電気伝導性、加工性の点で優れているからである。

- なお、上記金属部材の使用にあたっては、先ず油脂等の付着のないも
15 のを用い、さらには上記耐熱性エレクトレット用材料との接着性を良くするために下地処理を行うことが好ましい。下地処理は、例えば、陽極酸化、化成処理による皮膜の形成或いはカップリング剤の利用、その他接着性を改善する方法等が挙げられる。また、同様の目的で、上記耐熱性エレクトレット用材料の接着面にコロナ処理、スパッタリング処理、
20 金属ナトリウム処理などを行うことが好ましい。

- また、本発明の耐熱性エレクトレットの製造方法の一例は、金属部材の表面に、上記耐熱性エレクトレット用材料からなるフィルムを貼り合わせるものである。金属部材としては、例えば、金属板、金属シート等を使用できる。即ち、例えば、変性PTFEからなるフィルムを準備し
25 、加熱ロールおよび加熱源を有さないロールの一对からなる圧着ロールのうち、加熱ロール側に金属板を供給し、加熱源を有さないロール側に

上記フィルムを供給しつつ、上記圧着ロールの間に上記金属板および上記フィルムを挿入し、上記金属板と上記フィルムとの接触時間を1～3秒、接触帯幅を1～20mmに制御し、上記金属板と上記フィルムとを熱圧着することができる。

- 5 また、本発明の耐熱性エレクトレットの製造方法の他の一例は、金属部材の表面に、上記耐熱性エレクトレット用材料をコーティングするものである。即ち、例えば、変性PTFEと溶剤とを含む樹脂組成物をスプレー等を用いて金属板にコーティングし、その樹脂組成物を焼成することにより、金属板の表面に変性PTFEを含む樹脂層を形成することができる。
- 10 ができる。

これらの方法により得られたエレクトレット用積層板は、所定の大きさに切断され、次にコロナ放電等により分極帯電された後、エージング処理が行われ、イヤホン、ヘッドホンまたはマイクロホン等に利用される。

- 15 また、本発明の耐熱性エレクトレットを用いることにより、性能が安定した静電型音響センサーを提供することができる。静電型音響センサーとしては、例えば、マイクロホン、イヤホン、ヘッドホン、補聴器、超音波センサー、加速度センサーなどが含まれる。

以下、実施例と比較例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

- 20 (実施例A1)

- 厚さ25 μ mの変性PTFEフィルムをエレクトレット用材料として準備した。この変性PTFEフィルムは、99.9モル%のテトラフルオロエチレンと、0.1モル%のパーフルオロプロピルビニルエーテルとを共重合させた共重合体からなる。この変性PTFEフィルムと、厚さ0.2mmの黄銅板とを加熱ロールを用いて熱圧着し、縦50cm、横20cmの大きさに切断して実施例A1のエレクトレットを作製した
- 25

。熱圧着は、温度 340℃、圧力 0.5 MPa で行った。

図 1 は、本実施例で作製したエレクトレットの断面図である。本実施例のエレクトレット 11 は、変性 PTFE からなるフィルム 12 と黄銅板 13 とが熱圧着されて形成されている。

5 (比較例 A1)

日東電工社製の厚さ 25 μ m のホモ PTFE フィルム “920-UL” をエレクトレット用材料として準備した。この PTFE フィルムと、厚さ 0.2 mm の黄銅板とを加熱ロールを用いて熱圧着し、実施例 A1 と同様の大きさに切断して比較例 A1 のエレクトレットを作製した。熱
10 圧着は、温度 340℃、圧力 0.5 MPa で行った。

(比較例 A2)

ダイキン工業社製の目付量 150 g/m²、厚さ 120 μ m のホモ PTFE 不織布をエレクトレット用材料として準備した。この PTFE 不織布と、厚さ 0.2 mm の黄銅板とを加熱ロールを用いて熱圧着し、実
15 施例 A1 と同様の大きさに切断して比較例 A2 のエレクトレットを作製した。熱圧着は、温度 360℃、圧力 0.6 MPa で行った。

(比較例 A3)

中興化成工業社製の厚さ 25 μ m のホモ PTFE フィルム “MSF-100” をエレクトレット用材料として準備した。この PTFE フィルムと、厚さ 0.2 mm の黄銅板とを加熱ロールを用いて熱圧着し、実施
20 例 A1 と同様の大きさに切断して比較例 A3 のエレクトレットを作製した。熱圧着は、温度 340℃、圧力 0.5 MPa で行った。

(比較例 A4)

ダイキン工業社製の厚さ 25 μ m のテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP) フィルム “NF-0025” を
25 エレクトレット用材料として準備した。この FEP フィルムと、厚さ 0

． 2 mmの黄銅板とを加熱ロールを用いて熱圧着し、実施例 A 1 と同様の大きさに切断して比較例 A 4 のエレクトレットを作製した。熱圧着は、温度 3 4 0℃、圧力 0 . 5 M P aで行った。

（比較例 A 5）

- 5 ダイキン工業社製の厚さ 2 5 μ mのテトラフルオロエチレン（9 7 モル％）－パーフルオロアルキルビニルエーテル（3 モル％）共重合体（P F A）フィルム“A F－0 0 2 5”をエレクトレット用材料として準備した。この P F Aフィルムと、厚さ 0 . 2 mmの黄銅板とを加熱ロールを用いて熱圧着し、実施例 A 1 と同様の大きさに切断して比較例 A 5
- 10 のエレクトレットを作製した。熱圧着は、温度 3 4 0℃、圧力 0 . 5 M P aで行った。

（実施例 A 2）

黄銅板に代えて、厚さ 0 . 2 mmのステンレス鋼板を用いた以外は、実施例 A 1 と同様にして実施例 A 2 のエレクトレットを作製した。

- 15 （比較例 A 6）

黄銅板に代えて、厚さ 0 . 2 mmのステンレス鋼板を用いた以外は、比較例 A 1 と同様にして比較例 A 6 のエレクトレットを作製した。

（比較例 A 7）

- 黄銅板に代えて、厚さ 0 . 2 mmのステンレス鋼板を用いた以外は、
- 20 比較例 A 2 と同様にして比較例 A 7 のエレクトレットを作製した。

（比較例 A 8）

黄銅板に代えて、厚さ 0 . 2 mmのステンレス鋼板を用いた以外は、比較例 A 3 と同様にして比較例 A 8 のエレクトレットを作製した。

（比較例 A 9）

- 25 黄銅板に代えて、厚さ 0 . 2 mmのステンレス鋼板を用いた以外は、比較例 A 4 と同様にして比較例 A 9 のエレクトレットを作製した。

(比較例 A 1 0)

黄銅板に代えて、厚さ 0.2 mm のステンレス鋼板を用いた以外は、比較例 A 5 と同様にして比較例 A 1 0 のエレクトレットを作製した。

次に、これらの実施例 A 1、A 2、比較例 A 1 ~ A 1 0 のエレクトレットを用いて、熱圧着したエレクトレット用材料の厚さ、その表面粗さ、およびエレクトレットの表面電位残存率を測定した。

エレクトレット用材料の厚さは、マイクロメーターを用いてエレクトレットの金属板以外の層厚さを測定して求めた。エレクトレット用材料の表面粗さは、小阪研究所製の表面粗さ計“SE-3500”を用いて測定した。

また、エレクトレットの表面電位残存率は、次のようにして測定した。まず、マイナスのコロナ放電にて温度 25℃ で試料を分極処理し、その直後の表面電位を Trek 社製の表面電位計“model 344”にて測定した。続いて、270℃ または 300℃ にて 10 分間保持した後、その表面電位を同様にして測定した。そして、エレクトレットを分極処理した直後の表面電位を基準 (100%) として、270℃ または 300℃ で 10 分間保持した後の表面電位をその相対値 (%) として求めた。

以上の測定の結果を表 1 に示す。また、図 2 には、実施例 A 1 および比較例 A 1 ~ A 5 の表面電位残存率と温度との関係を示した。

(表 1)

	厚 さ (μm)	表 面 粗 さ				270℃で の残存率 (%)	300℃で の残存率 (%)
		R a (横)	R a (max)	R a (縦)	R a (max)		
実施例 A 1	24	0.21	1.7	0.16	1.67	88	80
実施例 A 2	24	0.25	1.97	0.21	1.72	78	39
比較例 A 1	24	0.34	3.33	0.35	3.28	58	28
比較例 A 2	120	5.92	36.42	4.91	33.77	87	58
比較例 A 3	24	0.23	2.17	0.26	2.28	57	30
比較例 A 4	23	0.51	4.17	0.4	2.78	13	1
比較例 A 5	23	0.46	2.78	0.58	3.14	0	0
比較例 A 6	24	0.32	3.16	0.34	3.6	42	18
比較例 A 7	120	6.93	46.61	6.69	55.81	72	60
比較例 A 8	24	0.2	1.58	0.2	1.63	53	33
比較例 A 9	23	0.5	3.71	0.44	3.19	8	1
比較例 A 10	23	0.54	4.49	0.57	3.76	0	0

表 1 から明らかなように、実施例 A 1 の表面電位残存率は、比較例 A 1 ～ A 5 の全てに比べて高いことが分かる。また、実施例 A 2 の表面電位残存率は、比較例 A 6 ～ A 10 の全てに比べて高いことが分かる。なお、エレクトレット用材料の厚さを $25\mu\text{m}$ 以下にしても、表面電位残存率にはあまり影響しなかった。

また、実施例 A 1 および実施例 A 2 では、平面粗さ R a (横) と平面粗さ R a (縦) とがいずれも $0.5\mu\text{m}$ 以下となり、エレクトレットをマイクロホン等に使用しても振動板の動作を妨げない。

なお、比較例 A 2 および比較例 A 7 では、残存率はある程度高くなったものの、表面粗さが $0.5\mu\text{m}$ を大きく上回っており、マイクロホン等には適さない。

上記実施例では、エレクトレット用材料として変性 PTFE のフィルムを用いたが、変性 PTFE の塗料 (ディスパージョン) を金属部材にコーティングすることもできる。また、ホモ PTFE の塗料に、核剤、阻害剤となる低分子フッ素化合物、無機物等の添加剤を加えることもできる。融点の観点から考えると、ホモ PTFE を主体とした塗料に、パーフルオロアルキルピニルエーテルを添加するのが好ましい。これによ

り、エレクトレット用材料の球晶の界面および結晶欠陥が増加することにより、高温での電荷保持性能を高めることができる。

(実施形態 2)

本発明の耐熱性エレクトレットの一例は、金属部材の表面に樹脂フィルムを接着した耐熱性エレクトレットであり、上記樹脂フィルムがポリ
5 テトラフルオロエチレンからなり、上記樹脂フィルムの片面（第 1 主面）の水滴接触角が 110° 以下、より好ましくは 60° 以下であり、上記樹脂フィルムの片面（第 1 主面）と上記金属部材とが接着されているものである。

10 金属部材側の樹脂フィルムの片面（第 1 主面）における水滴接触角を 110° 以下とすることにより、金属部材と樹脂フィルムとの接着性が向上し、エレクトレットの性能が安定的に維持できる。なお、上記水滴接触角は、 50° 以上が好ましい。この範囲内であれば、トラップ部分が安定し、トラップされた電荷が減衰しにくいからである。

15 また、樹脂フィルムに PTFE フィルムを用いることにより、エレクトレットの高温での電荷保持性能を向上できる。さらに、樹脂フィルムとして PTFE フィルムを用いることにより、製品表面に防汚性、耐薬品性、撥水性、耐候性等の優れた機能を付与でき、エレクトレットのフレキシビリティが損なわれず、また、エレクトレットのエンボス加工な
20 ども比較的容易に出来る。

また、金属部材と反対側の樹脂フィルムの片面（第 2 主面）における水滴接触角を 111° 以上とすれば、高温での電荷保持性能をより効果的に維持できる。

25 なお、本発明における水滴接触角とは、蒸留水を用いて測定した接触角を意味する。

また、本発明の耐熱性エレクトレットの他の一例は、金属部材の表面

に樹脂フィルムを接着した耐熱性エレクトレットであり、上記樹脂フィルムがP T F Eからなり、上記金属部材側の上記樹脂フィルムの片面のみが易接着処理されているものである。

これにより、金属部材と樹脂フィルムとの接着性が向上し、エレクトレットの性能が安定的に維持できる。また、樹脂フィルムにP T F Eフィルムを用いることにより、エレクトレットの高温での電荷保持性能を向上できる。さらに、樹脂フィルムとしてP T F Eフィルムを用いることにより、製品表面に防汚性、耐薬品性、撥水性、耐候性等の優れた機能を付与でき、エレクトレットのフレキシビリティが損なわれず、また、
10 エレクトレットのエンボス加工なども比較的容易に出来る。

また、樹脂フィルムの片面のみを易接着処理することにより、高温での電荷保持性能を維持できる。

上記易接着処理としては、化成処理、コロナ処理、プラズマ処理、スパッタリング処理などが含まれ、これらの中でも特に簡易な製造設備で
15 実施できる化成処理がより好ましい。

上記本実施形態の耐熱性エレクトレットのいずれの例においても以下の特徴をさらに付与できる。

上記樹脂フィルムは、実施形態1で用いた変性P T F Eを用いて形成することもできる。

20 上記金属部材と上記樹脂フィルムとの180°ピール強度は、0.5 N/cm以上であることが好ましく、1.0 N/cm以上であることがより好ましい。この範囲内であれば、打ち抜き加工等を行う際に金属部材から樹脂フィルムが剥離しないからである。なお、180°ピール強度の上限値は、打ち抜き加工等を行う際に金属部材から樹脂フィルムが
25 剥離しなければ、特に限定されない。

また、上記樹脂フィルムの誘電率は、2.1以下であることが好まし

い。この範囲内であれば、吸水性が小さいため表面電荷の減衰が防げるからである。また、上記樹脂フィルムの体積抵抗率は、 $1.0 \times 10^{18} \Omega \text{ cm}$ 以上であることが好ましい。この範囲内であれば、電気伝導度が低いため帯電しやすくなるからである。なお、誘電率の下限値は、空

5 気の誘電率 = 1 に近いほど好ましい。

上記 P T F E フィルムの厚さは特に限定されないが、通常 $5 \sim 400 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。この範囲内であれば、エレクトレットの特性を維持しつつ、エレクトレットの薄型化、小型化が図れるからである。

10 上記金属部材としては、例えば、金属板、金属シート等を使用できる。また、上記金属部材は、黄銅、アルミニウム、ステンレス鋼、銅、チタン、洋白、リン青銅、それらの合金、それらがメッキされた金属およびそれらが蒸着された金属から選ばれた少なくとも 1 つから形成されていることが好ましい。これらの金属は耐蝕性、電気伝導性、加工性の点

15 で優れているからである。

また、本発明の耐熱性エレクトレットの製造方法の一例は、P T F E からなるフィルムの片面に易接着処理を施す工程と、金属部材の表面に、上記フィルムの易接着処理を施した面を接着する工程とを含むものである。

20 これにより、金属部材と樹脂フィルムとの接着性が向上し、性能が安定したエレクトレットを提供できる。また、樹脂フィルムに P T F E フィルムを用いることにより、高温での電荷保持性能が向上したエレクトレットを提供できる。なお、P T F E の融点は約 330°C であるため、加工温度が 300°C 程度になる MEMS (M i c r o E l e c t r o

25 M e c h a n i c a l S y s t e m s) 技術を用いてもマイクロホン等を製造できる。さらに、樹脂フィルムとして P T F E フィルムを用

いることにより、製品表面に防汚性、耐薬品性、撥水性、耐候性等の優れた機能を付与でき、エレクトレットのフレキシビリティが損なわれず、また、エレクトレットのエンボス加工なども比較的容易に出来る。

上記易接着処理としては、化成処理、コロナ処理、プラズマ処理、スパッタリング処理などが含まれ、これらの中でも特に簡易な製造設備で実施できる化成処理がより好ましい。

上記金属部材としては、例えば、金属板、金属シート等を使用できる。なお、上記金属部材の使用にあたっては、先ず油脂等の付着のないものを用い、さらには上記樹脂フィルムとの接着性を良くするために下地処理を行うことが好ましい。下地処理としては、例えば、陽極酸化、化成処理による皮膜の形成或いはカップリング剤の利用、その他接着性を改善する方法等が挙げられる。

上記金属部材と上記樹脂フィルムとの接着は、加熱ロールおよび加熱源を有さないロールの一对からなる圧着ロールのうち、加熱ロール側に金属部材を供給し、加熱源を有さないロール側に樹脂フィルムを供給しつつ、上記圧着ロールの間に上記金属部材および上記樹脂フィルムを挿入し、上記金属部材と上記樹脂フィルムとの接触時間を1～3秒、接触帯幅を1～20mmに制御し、上記金属部材と上記樹脂フィルムとを熱圧着することにより行うことができる。

これらの方法により得られたエレクトレット用積層板は、所定の大きさに切断され、次にコロナ放電等により分極帯電された後、エージング処理が行われてエレクトレットが完成し、このエレクトレットはイヤホン、ヘッドホンまたはマイクロホン等に利用される。

また、本発明の耐熱性エレクトレットを用いることにより、性能が安定した静電型音響センサーを提供することもできる。静電型音響センサーとしては、例えば、マイクロホン、イヤホン、ヘッドホン、補聴器、

超音波センサー、加速度センサーなどが含まれる。

以下、実施例と比較例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例 B 1)

化成処理により片面のみが易接着処理されている厚さ $25\ \mu\text{m}$ の P T F E
5 F E フィルム（日東電工社製 “9 2 1 U L”）を準備した。この P T F E
F E フィルムの表面の水滴接触角を蒸留水を用いた接触角計（協和界面科
学社製 “C A - D T”）により測定したところ、易接着処理がされてい
る面では 53° 、易接着処理がされていない面では 118° であった。

次に、この P T F E フィルムの易接着処理された面と、厚さ $0.2\ \text{m}$
10 m のステンレス鋼板とを、エポキシ系接着剤を介して加熱ロールを用い
て熱圧着し、縦 $50\ \text{cm}$ 、横 $20\ \text{cm}$ の大きさに切断して実施例 B 1 の
エレクトレット用積層板を作製した。熱圧着は、温度 340°C 、圧力 $0.5\ \text{MPa}$
で行った。

図 3 は、本実施例で作製したエレクトレット用積層板の断面図である
15 。本実施例のエレクトレット用積層板 2 1 は、P T F E からなるフィル
ム 2 2 とステンレス鋼板 2 3 とがエポキシ系接着剤（図示せず）を介し
て熱圧着されて形成されている。

(実施例 B 2)

厚さ $25\ \mu\text{m}$ の P T F E フィルム（中興化成工業社製 “M S F - 1 0
20 0”）の片面に、化成処理剤（潤工社製 “テトラエッチ A”）を塗布し
て 10 秒間保持し、その後メタノールで洗浄後、さらに水で洗浄して乾
燥させることにより、化成処理により片面が易接着処理されている P T
F E フィルムを準備した。この P T F E フィルムの表面の水滴接触角を
実施例 B 1 と同様にして測定したところ、易接着処理がされている面で
25 は 44° 、易接着処理がされていない面では 112° であった。

次に、この P T F E フィルムを用いたこと以外は、実施例 B 1 と同様

にして実施例 B 2 のエレクトレット用積層板を作製した。

(実施例 B 3)

厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の P T F E フィルム（中興化成工業社製 “M S F - 1 0 0”）の片面をマスクし、プラズマ処理装置（日放電子社製 “P C B”）によりプラズマ処理を行った。プラズマ処理の条件は、プラズマ発生源の周波数：40 kHz、電源出力：5 kW、使用ガス：窒素および酸素の混合ガス、ガス圧力：33 Pa、電極温度：25℃、照射時間：5 秒であった。その後、マスクを除去することにより、プラズマ処理により片面が易接着処理されている P T F E フィルムを準備した。この P T F E フィルムの表面の水滴接触角を実施例 B 1 と同様にして測定したところ、易接着処理がされている面では 106° 、易接着処理がされていない面では 118° であった。

次に、この P T F E フィルムを用いたこと以外は、実施例 B 1 と同様にして実施例 B 3 のエレクトレット用積層板を作製した。

15 (実施例 B 4)

厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の P T F E フィルム（中興化成工業社製 “M S F - 1 0 0”）の片面をコロナ放電処理装置（ナビタス製 “ポロダイン 1”）によりコロナ放電処理を行った。コロナ放電処理の条件は、印加電圧：10 kV、電極－試料間距離：2 mm、処理速度：4.5 m/分であった。このようにしてコロナ放電処理により片面が易接着処理されている P T F E フィルムを準備した。この P T F E フィルムの表面の水滴接触角を実施例 B 1 と同様にして測定したところ、易接着処理がされている面では 100° 、易接着処理がされていない面では 124° であった。

次に、この P T F E フィルムを用いたこと以外は、実施例 B 1 と同様にして実施例 B 4 のエレクトレット用積層板を作製した。

25 (実施例 B 5)

厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の P T F E フィルム（日東電工社製 “9 2 0 U L”）を用いたこと以外は、実施例 B 4 と同様にして実施例 B 5 のエレクトレット用積層板を作製した。この P T F E フィルムの表面の水滴接触角を実施例 B 1 と同様にして測定したところ、易接着処理がされている面では
5 102° 、易接着処理がされていない面では 121° であった。

（比較例 B 1）

厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の P T F E フィルム（中興化成工業社製 “M S F - 1 0 0”）の両面を化成処理したこと以外は、実施例 B 2 と同様にして比較例 B 1 のエレクトレット用積層板を作製した。この P T F E フィルムの
10 表面の水滴接触角を実施例 B 1 と同様にして測定したところ、ステンレス鋼板側の接着面では 49° 、他方の非接着面では 60° であった。

（比較例 B 2）

厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の P T F E フィルム（中興化成工業社製 “M S F - 1 0 0”）の両面をマスクせずにプラズマ処理したこと以外は、実施例 B 3
15 と同様にして比較例 B 2 のエレクトレット用積層板を作製した。この P T F E フィルムの表面の水滴接触角を実施例 B 1 と同様にして測定したところ、ステンレス鋼板側の接着面では 108° 、他方の非接着面では 107° であった。

（比較例 B 3）

20 厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の P T F E フィルム（中興化成工業社製 “M S F - 1 0 0”）の両面をコロナ放電処理したこと以外は、実施例 B 4 と同様にして比較例 B 3 のエレクトレット用積層板を作製した。

この P T F E フィルムの表面の水滴接触角を実施例 B 1 と同様にして測定したところ、ステンレス鋼板側の接着面では 109° 、他方の非接着
25 面では 102° であった。

（比較例 B 4）

厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の P T F E フィルム（中興化成工業社製 “M S F - 1 0 0”）に化成処理を一切行わなかったこと以外は、実施例 B 2 と同様に
して比較例 B 4 のエレクトレット用積層板を作製した。この P T F E フ
ィルムの表面の水滴接触角を実施例 B 1 と同様にして測定したところ、
5 ステンレス鋼板側の接着面では 118° 、他方の非接着面では 125°
であった。

（比較例 B 5）

両面とも易接着処理がされていない厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の F E P フィルム（
ダイキン工業社製 “N F - 0 0 2 5”）を用いたこと以外は、実施例 B
10 1 と同様にして比較例 B 5 のエレクトレット用積層板を作製した。この
F E P フィルムの表面の水滴接触角を実施例 B 1 と同様にして測定した
ところ、ステンレス鋼板側の接着面では 111° 、他方の非接着面では
 118° であった。

次に、これらの実施例 B 1 ～ B 5 および比較例 B 1 ～ B 5 のエレクト
15 レット用積層板を用いて、ステンレス鋼板と樹脂フィルムとの 180°
ピール強度、およびエレクトレット用積層板の表面電位残存率を測定し
た。また、エレクトレットの実際の製造工程を模したプレス加工試験と
洗浄試験とを行った。

180° ピール強度は、ピール強度試験機（島津製作所製 “A G S -
20 H”）を用いて測定した。

また、エレクトレット用積層板の表面電位残存率は、次のようにして
測定した。まず、マイナスのコロナ放電にて温度 25°C でエレクトレッ
トを分極処理し、その直後の表面電位を表面電位計（T r e k 社製 “m
o d e l 3 4 4”）にて測定した。続いて、 270°C にて 10 分間保
25 持した後、その表面電位を同様にして測定した。そして、エレクトレッ
ト用積層板を分極処理した直後の表面電位を基準（ 100% ）として、

270℃で10分間保持した後の表面電位をその相対値(%)として求めた。なお、上記コロナ放電処理の条件は、印加電圧：-5kV、グリッド電圧：-200V、電極-試料間距離：2mm、処理時間：10秒とした。

- 5 プレス加工試験は、実施例B1～B5および比較例B1～B5で縦50cm、横20cmの大きさに切断したエレクトレット用積層板を、20tonのプレスを用いて直径4.5mmの円盤状に打ち抜き、エレクトレットの端部におけるステンレス鋼板と樹脂フィルムとの剥離具合を観察した。
- 10 洗浄試験は、上記プレス加工したエレクトレットを超音波洗浄機（シャープ社製“UT-604R”）を用いてアセトン中で5分間超音波洗浄し、エレクトレットの端部におけるステンレス鋼板と樹脂フィルムとの間へのアセトンの浸入具合を観察した。

- 15 以上の結果を表2に示す。表2において、プレス加工試験と洗浄試験の結果は、両試験の後のエレクトレットを観察し、樹脂フィルムの剥離がなく、アセトンの浸入がないものを優良、樹脂フィルムの剥離はないが、アセトンの浸入が若干見られるものを良、樹脂フィルムの剥離が発生し、アセトンの浸入があるものを不良として示した。

- 20 また、表3には、参考までに実施例B1～B5および比較例B1～B5で使用した樹脂フィルムの接着面と非接着面の表面粗さRaを示した。上記接触角の大きさは、表面粗さに影響されるからである。表面粗さは、小阪研究所製の表面粗さ計“SE-3500”を用いて測定した。

(表 2)

	接着面の 接触角	非接着面 の接触角	180°ピール 強度 (N/cm)	表面電位残存率 (%)	プレス加工試験 洗浄試験
実施例 B 1	63°	118°	3.1	40	優良
実施例 B 2	44°	112°	3.5	34	優良
実施例 B 3	106°	118°	0.8	24	良
実施例 B 4	100°	124°	0.7	36	良
実施例 B 5	102°	121°	0.7	30	良
比較例 B 1	49°	60°	3.1	6	優良
比較例 B 2	108°	107°	1.2	13	優良
比較例 B 3	109°	102°	0.5	43	良
比較例 B 4	118°	125°	0.3	61	不良
比較例 B 5	111°	118°	3.5	0	優良

(表 3)

	接着面の表面粗さ Ra (μm)	非接着面の表面粗さ Ra (μm)
実施例 B 1	0.76	0.41
実施例 B 2	0.77	0.34
実施例 B 3	0.59	0.31
実施例 B 4	0.71	0.36
実施例 B 5	0.35	0.42
比較例 B 1	0.28	0.24
比較例 B 2	0.28	0.44
比較例 B 3	0.26	0.31
比較例 B 4	0.31	0.50
比較例 B 5	0.23	0.61

- 5 表 2 から明らかなように、実施例 B 1 ～ B 5 は、表面電位残存率がすべて 20 % 以上となり、プレス加工試験および洗浄試験においてもほぼ満足する結果となった。特に、化成処理を施した実施例 B 1 および実施例 B 2 は、従来の F E P を用いた比較例 B 5 と同程度のピール強度を示した。一方、無処理の P T F E を用いた比較例 B 4 はプレス加工試験および洗浄試験で P T F E フィルムの剥離によるアセトンの浸入が認められ、F E P を用いた比較例 B 5 は表面電位残存率が 0 % となり、いずれもエレクトレットとしては不適格であった。
- 10

次に、実施例 B 2 および比較例 B 1 ～ B 3 のエレクトレットを用いて

耐湿試験を行った。耐湿試験は、エレクトレット用積層板を温度 60℃、湿度 80% の雰囲気中に配置して、経過時間毎の表面電位残存率を前述と同様にして測定した。即ち、マイナスのコロナ放電にて温度 25℃ で試料を分極処理し、その直後の表面電位を表面電位計（Trek 社製 “model 344”）にて測定した。続いて、エレクトレット用積層板を温度 60℃、湿度 80% の雰囲気中に配置して一定時間経過後にその表面電位を同様にして測定した。そして、エレクトレット用積層板を分極処理した直後の表面電位を基準（100%）として、一定時間経過後の表面電位をその相対値（%）として求めた。なお、上記コロナ放電処理の条件は前述と同様とした。その結果を図 4 に示す。

図 4 から明らかなように、接着面のみを化成処理した実施例 B2 は 150 分経過しても表面電位残存率はほとんど低下しなかった。一方、比較例 B1 ～ B3 は時間の経過に伴って表面電位残存率が低下した。特に、両面を化成処理した比較例 B1 は耐湿試験開始直後から急激に表面電位残存率が低下した。これは、PTFE フィルムの両面を化成処理したことにより、エレクトレット用積層板の表面が極めて濡れやすくなり、水分の付着により電荷が中性化したものと考えられる。

産業上の利用の可能性

以上のように本発明は、高温での電荷保持性能が高いエレクトレットを提供できる。また、本発明のエレクトレットを用いることにより、マイクロホン、イヤホン、ヘッドホン、補聴器、超音波センサー、加速度センサーなどの各種の静電型音響センサーを提供でき、その工業的価値は大である。

請 求 の 範 囲

1. フッ素樹脂を含む耐熱性エレクトレット用材料であって、
前記フッ素樹脂が、変性ポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする耐熱性エレクトレット用材料。
5
2. 前記変性ポリテトラフルオロエチレンが、テトラフルオロエチレン 99.0～99.999モル%と、パーフルオロビニルエーテル 1.0～0.001モル%とを共重合して得られる共重合体である請求項 1 に記載の耐熱性エレクトレット用材料。
- 10 3. 前記耐熱性エレクトレット用材料は、その誘電率が 2.1 以下、その体積抵抗率が $1.0 \times 10^{18} \Omega \text{ cm}$ 以上である請求項 1 に記載の耐熱性エレクトレット用材料。
4. 金属部材の表面に、フッ素樹脂を含む耐熱性エレクトレット用材料を配置した耐熱性エレクトレットであって、
15 前記フッ素樹脂が、変性ポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする耐熱性エレクトレット。
5. 前記変性ポリテトラフルオロエチレンが、テトラフルオロエチレン 99.0～99.999モル%と、パーフルオロビニルエーテル 1.0～0.001モル%とを共重合して得られる共重合体である請求項 4
20 に記載の耐熱性エレクトレット。
6. 前記耐熱性エレクトレット用材料は、その誘電率が 2.1 以下、その体積抵抗率が $1.0 \times 10^{18} \Omega \text{ cm}$ 以上である請求項 4 に記載の耐熱性エレクトレット。
7. 前記金属部材が、黄銅、アルミニウム、ステンレス鋼、銅、チタン、洋白、リン青銅、それらの合金、それらがメッキされた金属および
25 それらが蒸着された金属から選ばれた少なくとも 1 つから形成されてい

る請求項 4 に記載の耐熱性エレクトレット。

8. 前記金属部材が、金属板である請求項 4 に記載の耐熱性エレクトレット。

9. 金属部材の表面に樹脂フィルムを接着した耐熱性エレクトレット
5 であって、

前記樹脂フィルムが、ポリテトラフルオロエチレンを含み、

前記樹脂フィルムの片面の水滴接触角が、 110° 以下であり、

前記樹脂フィルムの片面と前記金属部材とが接着されていることを特徴とする耐熱性エレクトレット。

10 10. 前記金属部材と前記樹脂フィルムとの 180° ピール強度が、 0.5 N/cm 以上である請求項 9 に記載の耐熱性エレクトレット。

11. 前記樹脂フィルムは、その誘電率が 2.1 以下、その体積抵抗率が $1.0 \times 10^{18} \Omega\text{ cm}$ 以上である請求項 9 に記載の耐熱性エレクトレット。

15 12. 前記金属部材が、金属板である請求項 9 に記載の耐熱性エレクトレット。

13. 前記金属部材が、黄銅、アルミニウム、ステンレス鋼、銅、チタン、洋白、リン青銅、それらの合金、それらがメッキされた金属およびそれらが蒸着された金属から選ばれた少なくとも 1 つから形成されている請求項 9 に記載の耐熱性エレクトレット。
20

14. 金属部材の表面に樹脂フィルムを接着した耐熱性エレクトレットであって、

前記樹脂フィルムが、ポリテトラフルオロエチレンを含み、

前記金属部材側の前記樹脂フィルムの片面のみが、易接着処理されていることを特徴とする耐熱性エレクトレット。
25

15. 前記易接着処理が、化成処理、コロナ処理、プラズマ処理およ

びスパッタリング処理から選ばれた少なくとも一つの処理である請求項 14 に記載の耐熱性エレクトレット。

16. 前記金属部材と前記樹脂フィルムとの 180° ピール強度が、 0.5 N/cm 以上である請求項 14 に記載の耐熱性エレクトレット。

5 17. 前記樹脂フィルムは、その誘電率が 2.1 以下、その体積抵抗率が $1.0 \times 10^{18} \Omega \text{ cm}$ 以上である請求項 14 に記載の耐熱性エレクトレット。

18. 前記金属部材が、金属板である請求項 14 に記載の耐熱性エレクトレット。

10 19. 前記金属部材が、黄銅、アルミニウム、ステンレス鋼、銅、チタン、洋白、リン青銅、それらの合金、それらがメッキされた金属およびそれらが蒸着された金属から選ばれた少なくとも 1 つから形成されている請求項 14 に記載の耐熱性エレクトレット。

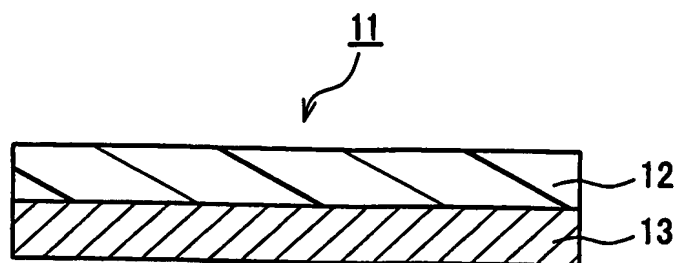


FIG. 1

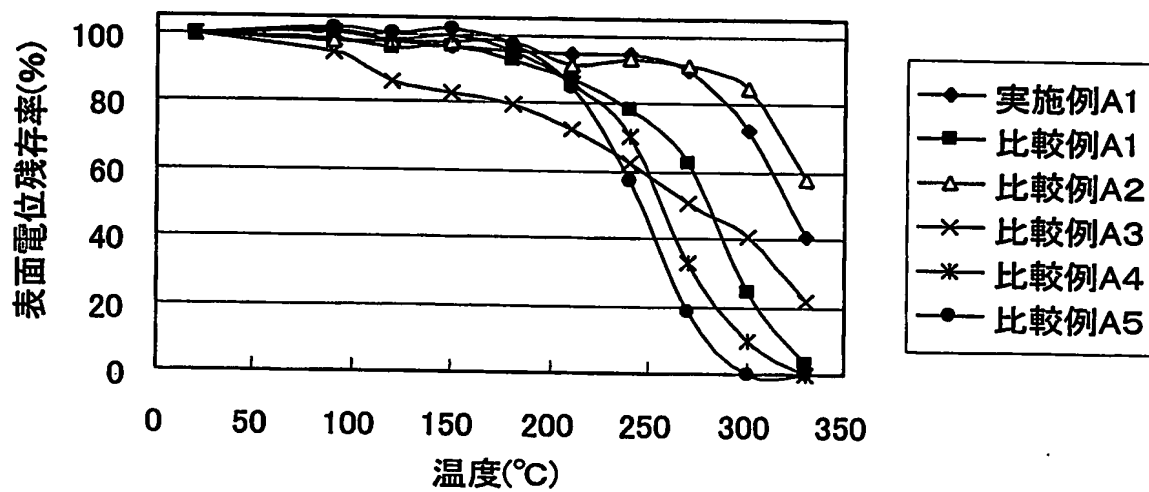


FIG. 2

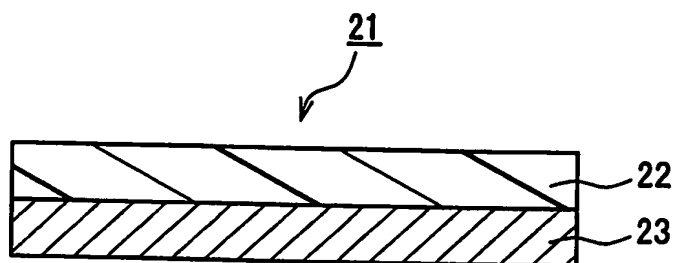


FIG. 3

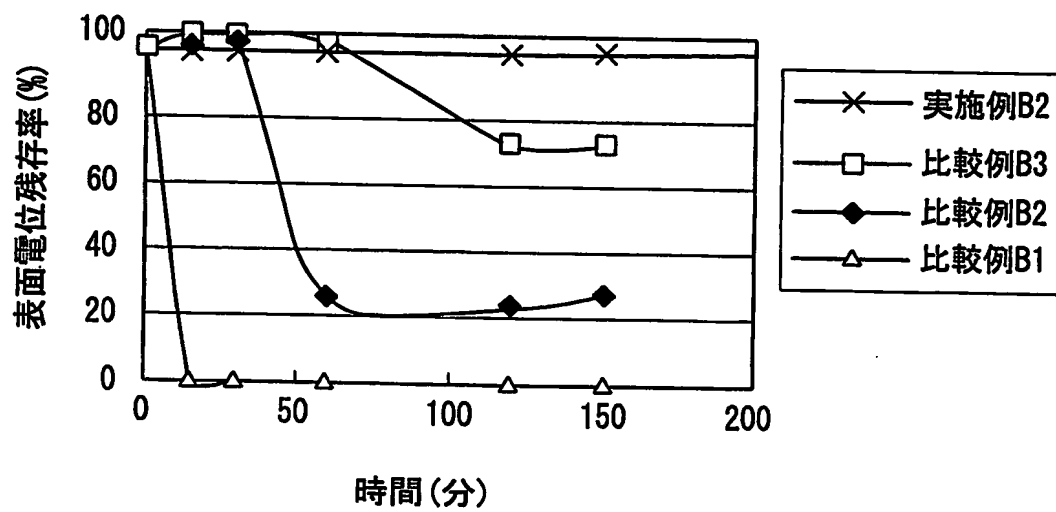


FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010683

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H04R19/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H04R19/01, B01D39/14, B29C65/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-199197 A (Kabushiki Kaisha BSE), 11 July, 2003 (11.07.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-19
A	JP 7-97515 A (Hoechst AG.), 11 April, 1995 (11.04.95), Full text; all drawings & EP 639611 A2 & US 5554722 A & DE 4327595 A	1-19
A	JP 8-318114 A (Nitto Denko Corp.), 03 December, 1996 (03.12.96), Full text; all drawings (Family: none)	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 October, 2004 (25.10.04)

Date of mailing of the international search report
09 November, 2004 (09.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010683

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-177899 A (Hoshiden Kabushiki Kaisha), 29 June, 2001 (29.06.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-19
A	US 4917942 A (MINESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.), 17 April, 1990 (17.04.90), Full text; all drawings & CA 2004048 A & EP 375234 A1	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H04R19/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H04R19/01, B01D39/14, B29C65/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-199197 A(株式会社ピーエスイー)2003. 07. 11 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 7-97515 A(ヘキスト・アクチュエングゼルシャフト)1995. 04. 11 全文, 全図 & EP 639611 A2 & US 5554722 A & DE 4327595 A	1-19
A	JP 8-318114 A(日東電工株式会社)1996. 12. 03 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2001-177899 A(ホシデン株式会社)2001. 06. 29 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-19
A	US 4917942 A(MINESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY)1990. 04. 17, 全文, 全図 & CA 2004048 A & EP 375234 A1	1-19

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 10. 2004

国際調査報告の発送日

09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松澤 福三郎

5C

7254

電話番号 03-3581-1101 内線 3540